

10/565558

IAP20 Rec'd PCT/PTO 23 JAN 2006

DOCKET NO.: 284875US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mohamed BOUZEKRI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR04/01795

INTERNATIONAL FILING DATE: July 8, 2004

FOR: METHOD OF PRODUCING AUSTENITIC IRON/CARBON/MANGANESE STEEL SHEETS HAVING A HIGH STRENGTH AND EXCELLENT TOUGHNESS AND BEING SUITABLE FOR COLD FORMING, AND SHEETS THUS PRODUCED

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| France | 03 08953 | 22 July 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR04/01795. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Richard L. Trenaor
Attorney of Record
Registration No. 36,379
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.2.2004

REC'D 05 MAR 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-040074
[ST. 10/C]: [JP 2003-040074]

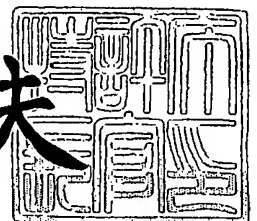
出 願 人
Applicant(s): 日本電気株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3068028

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103751

【提出日】 平成15年 2月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 眞子 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 吉武 務

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 木村 英和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 弓削 亮太

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 久保 佳実

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 138392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極、燃料電池、およびこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質金属シートと、該多孔質金属シートに担持された触媒と、前記触媒に接して設けられたプロトン導電体と、を有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 多孔質金属シートと、該多孔質金属シートに担持された触媒と、を有し、前記多孔質金属シートを構成する金属の表面が粗面化されていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 3】 多孔質金属シートと、該多孔質金属シートに担持された触媒と、を有し、前記多孔質金属シートが金属繊維シートであることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 4】 請求項 2 または 3 に記載の燃料電池用電極において、前記触媒に接して設けられたプロトン導電体をさらに有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の燃料電池用電極において、前記触媒が前記多孔質金属シートを構成する金属の表面に層状に形成されていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の燃料電池用電極において、前記多孔質金属シートを構成する金属の表面に前記触媒のめっき層が形成されていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の燃料電池用電極において、前記触媒が実質的に前記多孔質金属シートを被覆していることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の燃料電池用電極において、前記触媒が、Pt、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Sb、W、Au、Pb、Bi のうちの少なくとも一種を含む金属、合金、またはそれらの酸化物であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の燃料電池用電極において、前記多孔質金属シートの空隙中に疎水性物質が配置されていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の燃料電池用電極において、前記疎水性物質は撥水性樹脂を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 いずれかに記載の燃料電池用電極において、前記多孔質金属シートの少なくとも一方の面に、プロトン導電性を有する平坦化層を有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 12】 燃料極、酸化剤極、および前記燃料極と前記酸化剤極とで挟持された固体電解質膜を含み、前記燃料極または前記酸化剤極が請求項 1 乃至 11 いずれかに記載の燃料電池用電極であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の燃料電池において、前記燃料電池用電極が燃料極を構成し、燃料が前記燃料電池用電極の表面に直接供給されることを特徴とする燃料電池。

【請求項 14】 請求項 12 または 13 に記載の燃料電池において、前記燃料電池用電極が前記酸化剤極を構成し、酸化剤が前記燃料電池用電極の表面に直接供給されることを特徴とする燃料電池。

【請求項 15】 多孔質金属シートに触媒を担持させる工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の燃料電池用電極の製造方法において、触媒を担持させる前記工程の前に、前記多孔質金属シートを構成する金属の表面を粗面化する工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の燃料電池用電極の製造方法において、金属の表面を粗面化する前記工程は、前記多孔質金属シートにエッチングを施す工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 18】 請求項 17 に記載の燃料電池用電極の製造方法において、エッチングを施す前記工程は、前記多孔質金属シートをエッチング液に浸漬することにより化学的にエッチングを行う工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 19】 請求項 17 に記載の燃料電池用電極の製造方法において、エッチングを施す前記工程は、前記多孔質金属シートを電解液に浸漬し、電解エッチングを行う工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 20】 請求項 15 乃至 19 いずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、触媒を担持させる前記工程は、Pt、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Sb、W、Au、Pb、Bi のうちの少なくとも一種を含む金属、合金、またはそれらの酸化物を担持させる工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 21】 請求項 15 乃至 20 いずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、触媒を担持させる前記工程は、前記多孔質金属シートにめっきを施す工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 22】 請求項 15 乃至 21 いずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、前記触媒の表面にプロトン導電体を付着させる工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 23】 請求項 15 乃至 22 いずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、前記多孔質金属シートの空隙中に撥水性樹脂を付着させる工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 24】 請求項 15 乃至 23 に記載の燃料電池用電極の製造方法において、前記多孔質金属シートの少なくとも一方の面に平坦化層を形成する工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 25】 請求項 15 乃至 24 いずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法によって燃料電池用電極を得る工程と、

固体電解質膜と前記燃料電池用電極とを当接させた状態で、前記固体電解質膜と前記燃料電池用電極とを圧着し、前記固体電解質膜と前記燃料電池用電極とを接合する工程と、

を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用電極、燃料電池、およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の情報化社会の到来とともに、パーソナルコンピュータ等の電子機器で扱う情報量が飛躍的に増大し、それに伴い、電子機器の消費電力も著しく増加してきた。特に、携帯型の電子機器では、処理能力の増加に伴って消費電力の増加が問題となっている。現在、このような携帯型の電子機器では、一般的にリチウムイオン電池が電源として用いられているが、リチウムイオン電池のエネルギー密度は理論的な限界に近づいている。そのため、携帯型の電子機器の連続使用期間を延ばすために、CPUの駆動周波数を抑えて消費電力を低減しなければならないという制限があった。

【0003】

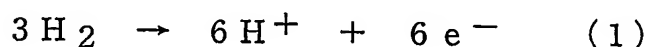
このような状況の中で、リチウムイオン電池に変えて、エネルギー密度が大きく、熱交換率の高い燃料電池を電子機器の電源として用いることにより、携帯型の電子機器の連続使用期間が大幅に向上することが期待されている。

【0004】

燃料電池は、燃料極および酸化剤極（以下、これらを「触媒電極」とも呼ぶ。）と、これらの間に設けられた電解質から構成され、燃料極には燃料が、酸化剤極には酸化剤が供給されて電気化学反応により発電する。燃料としては、一般的には水素が用いられるが、近年、安価で取り扱いの容易なメタノールを原料として、メタノールを改質して水素を生成させるメタノール改質型や、メタノールを燃料として直接利用する直接型の燃料電池の開発も盛んに行われている。

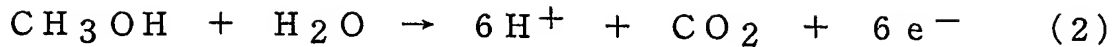
【0005】

燃料として水素を用いた場合、燃料極での反応は以下の式（1）のようになる。



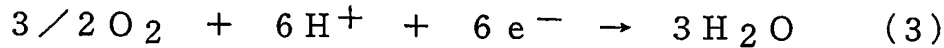
【0006】

燃料としてメタノールを用いた場合、燃料極での反応は以下の式（2）のようになる。



【0007】

また、いずれの場合も、酸化剤極での反応は以下の式 (3) のようになる。



【0008】

特に、直接型の燃料電池では、メタノール水溶液から水素イオンを得ることができるので、改質器等が不要になり、携帯型の電子機器へ適用することの利点が多い。また、液体のメタノール水溶液を燃料とするため、エネルギー密度が非常に高いという特徴がある。

【0009】

従来の燃料電池の触媒電極は、炭素材料を基材とするガス拡散層の表面に触媒層が設けられた構成であった。このような構成では、触媒電極で生じた電子の集電効率を高めるために、触媒電極の間に固体電解質膜を配した触媒電極-固体電解質膜複合体の両面にエンドプレート等の集電部材を設けていた。このとき、炭素製のガス拡散層と金属製の集電部材との間の電気的コンタクトを良好にするために、集電部材に一定の厚さが必要であり、燃料電池の薄型化、小型軽量化が困難であった。

【0010】

そこで、ガス拡散層の材料として、カーボン多孔体にかわりニッケル製の発泡金属を用いる技術が提案されている（特許文献1）。多孔質金属シートを用いることにより、集電部材との間の電気的コンタクトが良好となり、発電効率が向上される。

【0011】

ところが、特許文献1に記載の燃料電池の構成は、ガス拡散層の材料を置換したものの、電極の外側に集電部材となるバルクの金属電極を設けていたため、充分な小型軽量化、薄型化が実現されていなかった。燃料電池を携帯機器に用いる場合、薄型化、小型軽量化が求められる。たとえば携帯電話は端末重量が100g程度と軽量であるため、燃料電池の重量もグラム単位で軽く、また、ミリ単位で薄くする必要がある。

【0012】

また、従来の燃料電池では、電極における触媒の担持量を増すために炭素粒子に触媒を担持させていた。以下、触媒を担持させた粒子を、触媒担持炭素粒子とも呼ぶ。この場合、たとえば燃料極においては触媒表面で生じた電子が炭素粒子を経由してガス拡散層へと移動する。このため、触媒反応により生じた電子の利用効率を十分確保するためには、すべての炭素粒子がガス拡散層に接していることが理想である。

【0013】

ところが、固体電解質型燃料電池においては、通常水素イオンの移動経路となる電解質として固体高分子電解質を用いているため、触媒担持炭素粒子の表面が固体高分子電解質に被覆されることがあった。このような触媒担持炭素粒子はガス拡散層との接点を有しないため、電子の移動経路が確保されず、触媒反応によって生じた電子を電力として取り出すことができなかった。

【0014】

また、特許文献2には、SUS等の金属繊維を用いた電気化学デバイスが記載されており、その具体的として、ガスセンサ、精製装置、電解層、および燃料電池が示されている。しかし、同文献の実施例には、電気分解により水素を発生させる例については開示されているものの、実際に電池として動作する燃料電池の構成は記載されていない。特に、触媒で発生したプロトン固体電解質膜へ移動させる手段が記載されておらず、実際に動作する燃料電池の具体的開示はない。

【0015】

【特許文献1】

特開平6-5289号公報

【特許文献2】

特開平6-267555号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、従来の燃料電池では、燃料電池を薄型化、軽量化することが困難であった。また、触媒の利用効率や集電特性についても、向上させる余地があ

った。

【0017】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、燃料電池を小型軽量化する技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、燃料電池の出力特性を向上させる技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、燃料電池の製造プロセスを簡素化する技術を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、多孔質金属シートと、該多孔質金属シートに担持された触媒と、前記触媒に接して設けられたプロトン導電体と、を有することを特徴とする燃料電池用電極が提供される。

【0019】

また、多孔質金属シートに触媒を担持させる工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0020】

従来の燃料電池用電極では、触媒は炭素粒子を介して基材となる炭素材料に接続していた。これに対し本発明では、触媒は多孔質金属シートを構成する金属の表面に直接担持されている。ここで、多孔質金属シートは均一な構成でなくてもよい。たとえば、金属繊維シートを構成する金属の組成が、表面と内部とで異なってもよく、導電性の表面層等を有していてもよい。この場合も、触媒はシートを構成する部分に直接担持されている。

【0021】

このように、本発明に係る燃料電池用電極は、多孔質金属シートを構成する金属の表面に直接触媒が担持された構成であるため、たとえば燃料極として用いた場合、触媒と電解質との界面における電気化学反応により生じた電子が確実かつ速やかに多孔質金属シートへと移動するようになる。また、酸化剤極として用いた場合、外部回路から多孔質金属シートに導かれた電子が、接合された触媒に確実かつ速やかに導かれる。また、プロトン導電体が触媒に接して設けられているため、触媒表面で生成したプロトンの移動経路も確保されている。このように、

本発明に係る燃料電池用電極は、電気化学反応により生じる電子およびプロトン
を効率よく利用することができるため、燃料電池の出力特性を向上させることが
できる。

【0022】

本発明に係る燃料電池用電極で用いられている多孔質金属シートは、従来用い
られている炭素材料に比べて導電率が高く、集電特性にすぐれるため、電極の外
側にエンドプレート等の集電部材を設けなくても、確実に集電を行うことができ
る。このため、燃料電池を小型軽量化、薄型化することができる。

【0023】

また、従来の電池を構成するカーボンペーパー等の炭素材料の表面は疎水性で
あったため、表面の親水化が困難であった。これに対し、本発明に係る燃料電池
用電極に用いられる多孔質金属シートの表面は、炭素材料に比べて親水性である
。このため、たとえばメタノール等を含む液体燃料を燃料極に供給する場合、燃
料極への液体燃料の浸透が従来の電極より促進される。このため、燃料の供給効
率を向上させることができる。

【0024】

また、電極内に生じた水の排出が促進される。たとえば、酸化剤極を構成する
多孔質金属シートに所定の疎水性処理を施すことにより、電極内に親水性
の領域と疎水性の領域を容易に設けることができる。こうすれば、酸化剤極に水
の排出経路が確保され、フラッディングが抑制される、このため、すぐれた出力
を安定的に発揮させることが可能となる。

【0025】

このとき、必要に応じて前記多孔質金属シートの空隙中に疎水性物質を配置し
てもよい。こうすることより、電極中の水分の排出が一層促進され、また、気体
の通過経路が好適に確保される。よって、たとえば燃料電池用電極を酸化剤極に
用いた場合、酸化剤極で生成する水を好適に電極外部に排出することが可能とな
る。

【0026】

本発明の燃料電池用電極において、前記疎水性物質は撥水性樹脂を含むことが

できる。また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、前記多孔質金属シートの空隙中に撥水性樹脂を付着させる工程を含んでいてもよい。

【0027】

本発明によれば、多孔質金属シートと、該多孔質金属シートに担持された触媒と、を有し、前記多孔質金属シートを構成する金属の表面が粗面化されていることを特徴とする燃料電池用電極が提供される。

【0028】

また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、触媒を担持させる前記工程の前に、前記多孔質金属シートを構成する金属の表面を粗面化する工程を含んでいてもよい。

【0029】

本発明に係る燃料電池用電極によれば、多孔質金属シートを構成する金属の表面が粗面化されているため、触媒の担持が可能な表面積を増大させることができる。このため、炭素粒子等の表面積を確保する部材を用いることなく、多孔質金属シートに充分量の触媒を直接担持させることができる。よって、電極特性を向上させることができる。

【0030】

本発明によれば、多孔質金属シートと、該多孔質金属シートに担持された触媒と、を有し、前記多孔質金属シートが金属繊維シートであることを特徴とする燃料電池用電極が提供される。

【0031】

本発明において、金属繊維シートとは、一本以上の金属繊維がシート状に成形されたものをいう。一種類の金属繊維から構成されていてもよいし、二種類以上の金属繊維を含んでいてもよい。

【0032】

本発明に係る燃料電池用電極においては、金属繊維シートを構成する単繊維一本一本の表面に触媒を担持させることができる。このため、触媒の担持量を充分多く確保することができる。また電極基材としての導電性や水素イオンの移動経路が好適に確保される。また、金属繊維シートは空隙率が比較的大きいため、電

極の軽量化も可能となる。なお、触媒はプロトン導電体により金属繊維に固着されていてもよい。また、金属繊維の表面にめっきされていてもよい。

【0033】

本発明の燃料電池用電極において、前記触媒に接して設けられたプロトン導電体をさらに有していてもよい。また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、前記触媒の表面にプロトン導電体を付着させる工程を含んでいてもよい。こうすることにより、触媒、燃料、および電解質のいわゆる三相界面を确实かつ十分に形成することができる。また、触媒表面で生成するプロトンの移動経路が好適に確保される。このため、燃料電池用の電極としてすぐれた電極特性を有し、燃料電池の出力特性を向上させることができる。

【0034】

本発明の燃料電池用電極において、前記触媒が前記多孔質金属シートを構成する金属の表面に層状に形成されていてもよい。層状に形成されていれば、多孔質金属シートと触媒とが面接触するため、たとえば粒子状の触媒が担持された場合の点接触の態様と比較して、多孔質金属シートと触媒との接触面積が増大する。このため、電子の移動経路をより一層確実に確保することができる。

【0035】

たとえば、本発明の燃料電池用電極において、前記多孔質金属シートを構成する金属の表面に前記触媒のめっき層が形成されていてもよい。また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、触媒を担持させる前記工程は、前記多孔質金属シートにめっきを施す工程を含んでいてもよい。こうすることにより、簡便かつ確実に所望の触媒を多孔質金属シート表面に担持させることができる。

【0036】

本発明の燃料電池用電極において、前記触媒が実質的に前記多孔質金属シートを被覆している構成とすることができる。こうすることにより、多孔質金属シートとして用いる材料に求められる耐食性等の機能に対する要求を低下することができる。このため、材料の選択の自由度が増し、より安価な材料を用いることが可能となる。

【0037】

本発明の燃料電池用電極の製造方法において、金属の表面を粗面化する前記工程は、前記多孔質金属シートにエッチングを施す工程を含んでいてもよい。こうすることにより、簡便に粗面化の程度を調節することができる。

【0038】

本発明の燃料電池用電極の製造方法において、エッチングを施す前記工程は、前記多孔質金属シートをエッチング液に浸漬することにより化学的にエッチングを行う工程を含んでいてもよい。

【0039】

また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、エッチングを施す前記工程は、前記多孔質金属シートを電解液に浸漬し、電解エッチングを行う工程を含んでいてもよい。

【0040】

本発明の燃料電池用電極において、前記触媒が、Pt、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Sb、W、Au、Pb、Biのうちの少なくとも一種を含む金属、合金、またはそれらの酸化物であってもよい。

【0041】

また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、触媒を担持させる前記工程は、Pt、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Sb、W、Au、Pb、Biのうちの少なくとも一種を含む金属、合金、またはそれらの酸化物を担持させる工程を含んでいてもよい。

【0042】

こうすることにより、電極表面における電気化学反応を確実に効率よく行うことができる。

【0043】

本発明の燃料電池用電極において、前記多孔質金属シートの少なくとも一方の面に、プロトン導電性を有する平坦化層を有していてもよい。また、本発明の燃料電池用電極の製造方法において、前記多孔質金属シートの少なくとも一方の面

に平坦化層を形成する工程を含んでいてもよい。こうすることにより、固体電解質膜との接着性が向上する。このため、水素イオンの移動経路を確実に確保することができる。

【0044】

本発明によれば、燃料極、酸化剤極、および前記燃料極と前記酸化剤極とで挟持された固体電解質膜を含み、前記燃料極または前記酸化剤極が前記燃料電池用電極であることを特徴とする燃料電池が提供される。

【0045】

また、本発明によれば、燃料電池用電極の前記製造方法によって燃料電池用電極を得る工程と、固体電解質膜と前記燃料電池用電極とを当接させた状態で、前記固体電解質膜と前記燃料電池用電極とを圧着し、前記固体電解質膜と前記燃料電池用電極とを接合する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法が提供される。

【0046】

本発明の燃料電池は前記燃料電池用電極を用いているため、触媒の利用効率や集電効率にすぐれ、高い出力が安定的に発揮される。また、多孔質金属シートの表面に直接触媒が接合された電極を用いているため、エンドプレート等の集電部材を電極の外側に設けなくても、効率よい集電が可能である。このため、燃料電池をより薄型化、小型軽量化することができる。また、触媒を炭素粒子に担持させる工程を必須としないため、より簡便に燃料電池を製造することができる。

【0047】

なお、本発明の燃料電池には、包装部材など、小型化を阻害しない部材であれば適宜用いることができる。

【0048】

本発明の燃料電池において、前記燃料電池用電極が燃料極を構成し、燃料が前記燃料電池用電極の表面に直接供給されてもよい。燃料が直接供給される具体的構成としては、たとえば、燃料極の多孔質金属シートに接して燃料容器や燃料供給部が設けられていたりする構成をいい、燃料極に、エンドプレート等の集電部材を介さずに燃料が供給されることをいう。なお、多孔質金属シートが板状であ

る場合、表面に適宜貫通孔や、ストライプ状の導入路などを設けてもよい。こうすることにより、燃料を多孔質金属シート表面から電極全体により一層効率よく供給することができる。

【0049】

また、本発明の燃料電池において、前記燃料電池用電極が前記酸化剤極を構成し、酸化剤が前記燃料電池用電極の表面に直接供給されてもよい。ここで、酸化剤が直接供給されるとは、酸化剤極の表面に、エンドプレート等を介さずに空気や酸素などの酸化剤が直接供給されることをいう。

【0050】

なお、本発明の燃料電池を複数個直列または並列に組み合わせて組電池やスタック構造を形成してもよい。こうすることにより、組電池やスタック構造においても小型軽量化が実現し、また高い出力を安定的に発揮させることができる。

【0051】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の燃料電池用電極およびそれを用いた燃料電池について詳細に説明する。

【0052】

図1は本実施形態における燃料電池100の構造を模式的に示した断面図である。単セル構造101は、燃料極102、酸化剤極108および固体電解質膜114から構成される。燃料極102と酸化剤極108とをあわせて触媒電極とも呼ぶ。燃料極102には、燃料容器425を介して燃料124が供給される。また、酸化剤極108には、単セル構造101の露出部はシール429により被覆されているが、酸化剤126が供給されるように孔が設けられており、空気中の酸素が酸化剤126として供給される。燃料極102および酸化剤極108の一端は、固体電解質膜114より突出して集電部487を形成しており、燃料電池100で発電された電力は、集電部487から取り出される。

【0053】

また、図2は、図1の燃料電池の燃料極102および固体電解質膜114を模式的に示す断面図である。図示したように、燃料極102は基材である多孔質金

属シート 489 を構成する金属が凹凸のある表面を有し、その表面を触媒 491 が被覆した構成となっている。

【0054】

一方、図 3 は、従来の燃料電池の燃料極の構成を模式的に示す断面図である。図 3 では、炭素材料からなるシートを基体 104 として用い、シートの表面に、固体高分子電解質粒子 150 と、触媒担持炭素粒子 140 からなる触媒層が形成されている。

【0055】

以下、図 2 と図 3 とを比較して図 1 の燃料電池の特長を説明する。まず、図 2 においては、燃料極 102 の基材に多孔質金属シート 489 が用いられている。多孔質金属シート 489 は導電性にすぐれるため、燃料電池 100 では、電極の外側に金属板等の集電部材を設ける必要がない。一方、図 3 では、基体 104 として炭素材料を用いているため、集電部材が必要となる。

【0056】

燃料電池を携帯機器へ応用する場合、エネルギー密度や出力密度が大きいという基本的な性能に加えて、燃料電池が小型で薄く、かつ、軽量であるということが必要とされる。燃料電池 100 では、燃料極 102 または酸化剤極 108 の基材として多孔質金属シート 489 を用いているため、その外側に集電部材を設けることなく、直接集電することが可能となる。このため、単セル構造 101 を軽量で薄型とすることが可能となる。

【0057】

また、図 2 では、多孔質金属シート 489 を構成する金属の表面に直接触媒 491 が担持されている。多孔質金属シート 489 を構成する金属の表面は微細な凹凸構造となっているため、充分量の触媒 491 を担持させる表面積が確保されている。したがって、図 3 のように触媒担持炭素粒子 140 を用いた場合と同程度の触媒 491 を担持することが可能である。なお、多孔質金属シート 489 は撥水処理されていてもよい。

【0058】

また、燃料極 102 における電気化学反応は、触媒 491 と固体高分子電解質

粒子 150 と多孔質金属シート 489 との界面、いわゆる三相界面にて起こるため、三相界面の確保が重要である。図 2 では、多孔質金属シート 489 と触媒 491 とが直接接しているため、触媒 491 と固体高分子電解質粒子 150 との接触部はすべて三相界面となり、集電部 487 と触媒 491 との間に電子の移動経路が確保されている。

【0059】

一方、図 3 では、触媒担持炭素粒子 140 のうち、固体高分子電解質粒子 150 と基体 104 のいずれにも接触しているもののみが有効である。したがって、たとえば触媒担持炭素粒子 A に担持された触媒（不図示）表面で生じた電子は、触媒担持炭素粒子 A から基体 104 を経由して電池外部へと取り出されるが、触媒担持炭素粒子 B のように、基体 104 との接点をもたない粒子の場合、炭素粒子表面に担持された触媒（不図示）表面で電子が生成しても、電池外部へと取り出すことができない。また、触媒担持炭素粒子 A についても、触媒担持炭素粒子 140 と基体 104 との接触抵抗は触媒 491 と多孔質金属シート 489 との接触抵抗に比べて大きく、図 2 の構成の方がより好適に電子の移動経路が確保されているといえる。

【0060】

このように、図 2 と図 3 とを比較すると、図 2 の構成とすることにより触媒 491 の利用効率、集電効率が向上する。このため、燃料電池 100 の出力特性を向上させることができる。

【0061】

また、燃料電池 100 では、燃料 124 が燃料極 102 の全面から直接供給されるため、燃料 124 の供給効率にすぐれ、触媒反応の効率を向上させることができる。また、電極の基材と集電部材との界面の接触抵抗が生じないため、内部抵抗の上昇を抑制することができ、すぐれた出力特性を発揮させることができる。

【0062】

図 4 は、燃料極 102 および固体電解質膜 114 の別の構成を模式的に示す断面図である。図 4 は、図 2 の構成において多孔質金属シート 489 の表面に平坦

化層 493 が設けられた構成である。平坦化層 493 を設けることにより、固体電解質膜 114 と多孔質金属シート 489 との密着性が向上する。

【0063】

燃料電池 100 において、多孔質金属シート 489 は、燃料、酸化剤、または水素イオンを通過させるために両面を貫通する孔が形成された金属シートであれば特に制限されず、様々な形態、厚みのシートを用いることが可能である。たとえば多孔質の金属薄板を用いることができる。また、金属繊維シートを用いてもよい。金属繊維シートは、一本以上の金属繊維がシート状に成形されたものであれば特に制限はなく、金属繊維の不織シートまたは織布を用いることができる。金属繊維の不織シートまたは織布等を用いることにより、多孔質金属シート 489 に好適な導電性や水素イオンの移動経路が形成され、電極特性を確実に向上させることができる。また、これらの金属繊維シートは空隙率が比較的大きいため、電極の軽量化も可能となる。なお、金属繊維シートは、一種類の金属繊維から構成されていてもよいし、二種類以上の金属繊維を含んでいてもよい。また、金属繊維の直径は、たとえば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0064】

また、図 2 に示したように、多孔質金属シート 489 を構成する金属の表面には凹凸構造が形成されているとさらに好ましい。こうすることにより、触媒を担持する表面積を増加させることができる。

【0065】

多孔質金属シート 489 の空隙幅は、たとえば $10\ \mu\text{m}$ 以上 5mm 以下とすることができる。こうすることにより、良好な燃料液体および燃料気体の良好な拡散を維持することができる。また、多孔質金属シート 489 の空隙率は、たとえば 10% 以上 70% 以下とすることができる。 10% 以上とすることにより、良好な燃料液体および燃料気体の良好な拡散を維持することができる。また、 70% 以下とすることにより、良好な集電作用を維持することができる。さらに、空隙率は、たとえば 30% 以上 60% 以下とすることができる。こうすると、さらに良好な燃料液体および燃料気体の良好な拡散を維持し、かつ良好な集電作用が維持することができる。なお、空隙率とは、全容積に占める空隙の割合である。

多孔質金属シート 489 の空隙率はたとえば重量、体積、および多孔質金属シート 489 を構成する金属の比重から算出することができる。また、水銀圧入法によって求めることができる。

【0066】

多孔質金属シート 489 の厚さは、たとえば 1 mm 以下とすることができる。1 mm 以下とすることによって、単セル構造 101 を好適に薄型軽量化することができる。また、厚さ 0.5 mm 以下とすることによりさらに小型軽量化することができ、携帯機器に対してさらに好適に用いることができる。たとえば、厚さ 0.1 mm 以下とすることもできる。

【0067】

多孔質金属シート 489 の材料として、たとえば Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Au、Ag、Cu、または Pt からなる群から選択される一または二以上の元素を含むことができる。このうち、Au、Ag、Cu から選択される元素を含むことにより、多孔質金属シート 489 の比電気抵抗を低下させることができるため、好ましい。また、前記集電体が Au、Ag、Pt から選択される元素を含むことにより、多孔質金属シート 489 を構成する金属を、より酸化還元電位の貴な金属とすることができる。こうすることにより、多孔質金属シート 489 の一部が触媒 491 に被覆されずに露出した構成であっても、多孔質金属シート 489 の耐食性を向上させることができる。

【0068】

なお、燃料極 102 および酸化剤極 108 に用いる多孔質金属シート 489 は、同じ材料としてもよいし、異なる材料としてもよい。

【0069】

燃料極 102 の触媒 491 は、たとえば Pt、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Sb、W、Au、Pb、Bi のうちの少なくとも一種を含む金属、合金、またはそれらの酸化物などが例示される。一方、酸化剤極 108 の触媒（不図示）としては、触媒 491 と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお

、燃料極 102 および酸化剤極 108 の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

【0070】

触媒 491 は、多孔質金属シート 489 に担持されていればよい。集電部 487 の全部または一部を被覆していてもよい。図 2 に示したように多孔質金属シート 489 の全面を被覆している場合、多孔質金属シート 489 の腐蝕が抑制され好ましい。触媒 491 が多孔質金属シート 489 を構成する金属の表面を被覆する場合、触媒 491 の厚さに特に制限はないが、たとえば 1 nm 以上 500 nm 以下とすることができる。

【0071】

また、固体高分子電解質粒子 150 の材料である固体高分子電解質は、触媒電極表面において、触媒を担持した炭素粒子と固体電解質膜 114 を電気的に接続するとともに触媒表面に有機液体燃料を到達させる役割を有しており、プロトン導電性が要求され、さらに、燃料極 102 においてはメタノール等の有機液体燃料透過性が求められ、酸化剤極 108 においては酸素透過性が求められる。固体高分子電解質としてはこうした要求を満たすために、プロトン導電性や、メタノール等の有機液体燃料透過性にすぐれる材料が好ましく用いられる。具体的には、スルホン基、リン酸基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン基含有パーフルオロカーボン（ナフィオン（デュポン社製）、アシプレックス（旭化成社製）など）；

カルボキシル基含有パーフルオロカーボン（フレミオン S 膜（旭硝子社製）など）；

ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；

アクリルアミドー 2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類と n-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；

などが例示される。

【0072】

また、極性基の結合する対象の高分子としては他に、ポリベンズイミダゾール誘導体、ポリベンズオキサゾール誘導体、ポリエチレンイミン架橋体、ポリサイラミン誘導体、ポリジエチルアミノエチルポリスチレン等のアミン置換ポリスチレン、ジエチルアミノエチルポリメタクリレート等の窒素置換ポリアクリレート等の窒素または水酸基を有する樹脂；

シラノール含有ポリシロキサン、ヒドロキシエチルポリメチルアクリレートに代表される水酸基含有ポリアクリル樹脂；

パラヒドロキシポリスチレンに代表される水酸基含有ポリスチレン樹脂；

などを用いることもできる。

【0073】

また、上記した高分子に対して、適宜、架橋性の置換基、たとえば、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、シンナモイル基、メチロール基、アジド基、ナフトキノンジアジド基を導入してもよい。

【0074】

燃料極102および酸化剤極108における上記の固体高分子電解質は、同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0075】

固体電解質膜114は、燃料極102と酸化剤極108を隔てるとともに、両者の間で水素イオンを移動させる役割を有する。このため、固体電解質膜114は、プロトン導電性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。

【0076】

固体電解質膜114を構成する材料としては、スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンズイミダゾールなどの芳香族含有高分子；

ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；

アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類と n －ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；

スルホン基含有パーフルオロカーボン（ナフィオン（デュポン社製：登録商標）、アシプレックス（旭化成社製：登録商標））；

カルボキシル基含有パーフルオロカーボン（フレミオンS膜（旭硝子社製））；
などが例示される。このうち、スルホン化ポリ（４－フェノキシベンゾイルー１，４－フェニレン）、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子を選択した場合、有機液体燃料の透過を抑制でき、クロスオーバーによる電池効率の低下を抑えることができる。

【0077】

多孔質金属シート 489 の表面に平坦化層 493 を形成する場合、平坦化層 493 は、プロトン導電体とすることができる。こうすることにより、固体電解質膜 114 と触媒電極との間に水素イオンの移動経路が好適に形成される。平坦化層 493 の材料は、たとえば固体電解質または固体電解質膜 114 に用いる材料の中から選択される。

【0078】

また、本実施形態で用いる燃料 124 として、たとえば水素を用いることができる。また、天然ガス、ナフサなどを燃料源とする改質水素を用いることもできる。あるいは、たとえばメタノールなどの液体燃料を直接供給することもできる。また、酸化剤 126 としては、たとえば酸素、空気などを用いることができる。

【0079】

燃料電池に液体燃料を直接供給する場合、燃料供給方法は、たとえば図 1 に示したように、燃料極 102 に接着された燃料容器 425 から供給することができる。燃料容器 425 の多孔質金属シート 489 と接する面に設けられた孔から燃

料 124 が供給される。燃料容器 425 に燃料供給口（不図示）を設け必要に応じて燃料 124 を注入する構成とすることもできる。燃料 124 は燃料容器 425 に蓄えてもよいし、または、随時燃料容器 425 に輸送される構成としてもよい。すなわち、燃料 124 の供給方法は、燃料容器 425 を用いる方法に限らず、燃料供給流路を設ける方法など、適宜選択することができる。たとえば、燃料カートリッジから燃料容器 425 に輸送される構成とすることもできる。

【0080】

次に、本実施形態の燃料電池用電極および燃料電池の作製方法に特に制限はないが、たとえば以下のようにして作製することができる。

【0081】

多孔質金属シート 489 として金属繊維シートを用いる場合、金属繊維シートは、金属繊維を圧縮成形し、また必要に応じて圧縮焼結することにより得ることができる。

【0082】

多孔質金属シート 489 を構成する金属の表面に微細な凹凸構造を形成する方法として、たとえば電気化学的エッチングや化学的エッチング等のエッチングを用いることができる。

【0083】

電気化学的エッチングとして、アノード分極等を用いた電解エッチングを行うことができる。このとき、多孔質金属シート 489 を電解液中に浸漬し、たとえば 1 V ～ 10 V 程度の直流電圧を印加する。電解液には、たとえば塩酸、硫酸、過飽和シュウ酸、磷酸クロム酸混液等の酸性溶液を用いることができる。

【0084】

また、化学的エッチングを行う場合、酸化剤を含む腐食液の中に多孔質金属シート 489 を浸漬する。腐食液としては、たとえば硝酸、硝酸アルコール溶液（ナイトル）、ピクリン酸アルコール（ピクリル）、塩化第二鉄溶液等を用いる。

【0085】

こうして表面に凹凸構造が形成された金属繊維を有する多孔質金属シート 489 に、触媒 491 となる金属を担持させる。触媒 491 の担持方法として、たと

えば、電気めっき、無電解めっき等のめっき法、真空蒸着、化学蒸着 (CVD) 等の蒸着法などを用いることができる。

【0086】

電気めっきを行う場合、目的の触媒金属のイオンを含む水溶液中に多孔質金属シート 489 を浸漬し、たとえば $1\text{ V} \sim 10\text{ V}$ 程度の直流電圧を印加する。たとえば、Pt をめっきする場合、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 等を硫酸、スファミン酸、リン酸アンモニウムの酸性溶液に加え、 $0.5 \sim 2\text{ A/dm}^2$ の電流密度にてめっきを行うことができる。また、複数の金属をめっきする場合、一方の金属が拡散律速となる濃度域において電圧を調節することにより、所望の割合でめっきすることができる。

【0087】

また、無電解めっきを行う場合、目的の触媒金属のイオン、たとえば Ni、Co、Cu イオンを含む水溶液に還元剤として次亜リン酸ナトリウムやホウ水素化ナトリウム等の還元剤を加え、この中に多孔質金属シート 489 を浸漬し、 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 程度に加熱する。

【0088】

以上のようにして、燃料極 102 および酸化剤極 108 が得られる。なお、多孔質金属シート 489 の空隙中に疎水性物質を付着させ、疎水性領域を形成してもよい。たとえば、撥水処理してもよい。撥水処理を行うことにより、親水性の触媒 491 または多孔質金属シート 489 表面と撥水表面とが併存し、触媒電極中の水の排出経路が好適に確保される。このため、たとえば酸化剤極 108 にて生成した水を好適に電極外部に排出することが可能となる。このとき、撥水処理は、たとえば酸化剤極 108 において燃料電池 100 の外側となる面に施すことができる。

【0089】

多孔質金属シート 489 を撥水処理する方法として、たとえば、ポリエチレン、パラフィン、ポリジメチルシロキサン、PTFE、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、フッ化エチレンプロピレン (FEP)、ポリ (パーフルオロオクチルエチルアクリレート) (FMA)

、ポリフォスファゼンなどの疎水性物質の溶液または懸濁液に基材を浸漬あるいは接触させ、孔に撥水性樹脂を付着させる方法を用いることができる。特に、PTFE、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化エチレンプロピレン(FEP)、ポリ(パーフルオロオクチルエチルアクリレート)(FMA)、ポリフォスファゼンなどの撥水性の高い物質を用いることにより、疎水性領域を好適に形成することができる。

【0090】

また、PTFE、PFA、FEP、フッ化ピッチ、ポリフォスファゼンなどの疎水性物質を粉碎し、溶媒に懸濁させたものを塗布することもできる。塗布液は、疎水性物質と、金属あるいは炭素などの導電性物質の混合懸濁液とすることもできる。また、塗布液は、撥水性を有する導電繊維、たとえばドリーマロン(ニッセン社製:登録商標)など、を粉碎し、溶媒に懸濁させたものとすることもできる。このように、導電性かつ撥水性の物質を用いることにより、電池出力をさらに高めることができる。

【0091】

また、金属あるいは炭素などの導電性物質を粉碎し、これに上記の疎水性物質をコーティングしたものを懸濁し、塗布することもできる。塗布方法には特に制限はないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。塗布量を調節すれば、多孔質金属シート489の一部に疎水性領域を形成することができる。また多孔質金属シート489の一方の面にのみ塗布を行えば、親水面と疎水面とを有する多孔質金属シート489が得られる。

【0092】

また、多孔質金属シート489または触媒491の表面に、プラズマ法により疎水基を導入してもよい。こうすることにより、疎水部の厚みを所望の厚みに調節することができる。たとえば、多孔質金属シート489または触媒491の表面に、CF₄プラズマ処理を行うことができる。

【0093】

固体電解質膜114は、用いる材料に応じて適宜な方法を採用して作製するこ

とができる。たとえば固体電解質膜 114 を有機高分子材料で構成する場合、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得ることができる。

【0094】

得られた固体電解質膜 114 を固体高分子電解質溶液に浸漬する方法等により、触媒 491 表面に固体高分子電解質を付着させた後、燃料極 102 および酸化剤極 108 で挟み、ホットプレスし、触媒電極—固体電解質膜接合体を得る。このとき、両電極と固体電解質膜 114 との密着性を確保し、また、触媒電極における水素イオンの移動経路を確保するため、燃料極 102 および酸化剤極 108 の表面に固体高分子電解質層を設けて表面を平坦化することが好ましい。

【0095】

ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、固体電解質膜 114 や触媒電極表面の固体高分子電解質を軟化点やガラス転移のある有機高分子で構成する場合、これらの高分子の軟化温度やガラス転移位温度を超える温度とすることができる。具体的には、たとえば、温度 100℃以上 250℃以下、圧力 1 kg/cm² 以上 100 kg/cm² 以下、時間 10 秒以上 300 秒以下とする。得られた触媒電極—固体電解質膜接合体が、図 1 の単セル構造 101 となる。

【0096】

以上により、単セル構造 101 が得られる。単セル構造 101 では多孔質金属シート 489 を用いているため燃料電池の内部抵抗が小さくなり、すぐれた出力特性を発揮することができる。

【0097】

得られた単セル構造 101 の燃料極 102 に、燃料容器 425 を接合し、単セル構造 101 の露出部にシール 429 を設ける。このとき、たとえば燃料極 102 と燃料容器 425 とを、燃料 124 に対する耐性を有する接着剤などを使って接着してもよい。燃料極 102 の基材として多孔質金属シート 489 を用いることにより、エンドプレート等の集電部材が不要となり、燃料極 102 と燃料流路あるいは燃料容器とを直接接触させ、燃料 124 を供給することができるので、

より薄型、小型軽量な燃料電池 100 を得ることができる。

【0098】

また、酸化剤極 108 についても、直接酸化剤や大気と接触させ、酸化剤 126 を供給することができる。なお、包装部材など小型化を阻害しない部材であれば、適宜これを介して酸化剤極 108 に酸化剤 126 を供給することができる。

【0099】

こうして得られた燃料電池 100 は、軽量小型であり、また高出力であるため、携帯電話等の携帯機器用の燃料電池としても好適に用いることができる。

【0100】

以上、本発明を実施形態に基づいて説明した。これらの実施形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組み合わせにいろいろな変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【0101】

たとえば、本実施形態に係る燃料電池に電極端子取付部を設け、これを介して複数個組み合わせることにより組電池としてもよい。並列、直列あるいはこれらの組み合わせなどの構成を採用することにより、所望の電圧、容量の組電池を得ることができる。また、複数の燃料電池を平面状に並べて接続して組電池としてもよいし、セパレータを介して単セル構造 101 を積層し、スタックを形成してもよい。スタックとした場合にも、すぐれた出力特性を安定的に発揮させることができる。

【0102】

また、本実施形態の燃料電池は、導電率にすぐれた多孔質金属シートを用いているため、平板型に限らず、円筒型等の構成とした場合にも、触媒反応により生じた電子を効率よく電池外部に取り出すことができる。

【0103】

【実施例】

以下に本実施形態の燃料電池用電極および燃料電池について実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0104】

(実施例1)

燃料極および酸化剤極（ガス拡散電極）用の基材として、厚さ0.3mmのUS316系多孔質金属繊維シートを用いた。この金属繊維シートを電解液中に浸漬し、アノード分極することにより電解エッチングを施した。このとき、電解液として1NのHCl水溶液を用い、3Vの直流電圧を印加した。

【0105】

電解エッチングを施した金属繊維シートの表面のSEM（走査型電子顕微鏡）観察を行い、未処理の金属膜と比較したところ、電解エッチングを施した金属繊維シートの表面には数nm～数10nm程度の深さを有する微細孔が金属繊維シートを構成する金属繊維の表面全体に均質に形成されていた。一方、未処理の金属繊維シートを構成する金属繊維の表面は平坦であって、微細孔は観察されなかった。このため、電解メッキにより好適な凹凸構造が形成されることが確かめられた。

【0106】

次に、電解エッチングを施した金属繊維シートの表面に、電気めっきにより白金を厚さ10～50nm程度めっきした。白金塩として $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ を用い、これをpH1以下の硫酸水溶液に溶解させた。 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の濃度は10g/lとした。この溶液に金属繊維シートを浸漬して陽極とし、70℃、2A/dm²の条件でアノード分極によるめっきを行った。

【0107】

白金めっきを施された2枚の金属繊維シートを固体高分子電解質溶液（アルドリッチ・ケミカル社製の5wt%ナフィオンアルコール溶液）に浸漬した後、固体電解質膜を挟持し、温度130℃、圧力10kg/cm²でホットプレスして触媒電極－固体電解質膜接合体を作製した。このとき、金属繊維シートの端部を固体電解質膜の端部から突出させ、集電部を構成した。また、固体電解質膜としてナフィオン112（デュポン社製、登録商標）を用いた。

【0108】

得られた触媒電極－固体電解質膜接合体を燃料電池の単位セルとし、評価用バ

パッケージに実装した。そして、燃料容器から燃料極に $10\text{ v/v}\%$ メタノール水溶液を供給し、酸化剤極に空気を供給した。

【0109】

燃料および酸化剤のそれぞれの流速は、 5 ml/min および 50 ml/min とした。この燃料電池の出力を 1 気圧、 25°C の室温で測定したところ、 100 mA/cm^2 の電流で 0.45 V の出力が得られた。

【0110】

(実施例 2)

多孔質金属シートに電解エッチングを施さずに、実施例 1 と同様にして燃料電池を作製し、評価した。すると、出力は 0.4 V 程度であった。

【0111】

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして粗面化された金属繊維シートの表面に白金粒子を触媒として担持させた。固体高分子電解質としてアルドリッチ・ケミカル社製の $5\text{ wt}\%$ ナフィオンアルコール溶液を選択し、固体高分子電解質量が $0.1\sim 0.4\text{ mg/cm}^3$ となるように n -酢酸ブチルと混合攪拌して固体高分子電解質のコロイド状分散液を調製した。粒子径 $3\sim 5\text{ nm}$ の白金-ルテニウム合金触媒を固体高分子電解質のコロイド状分散液に添加し、超音波分散器を用いてペースト状にした。このとき、固体高分子電解質と触媒の重量比が $1:1$ になるように混合した。

【0112】

このペーストを金属繊維シート上にスクリーン印刷法で 2 mg/cm^2 塗布した後、加熱乾燥して燃料電池用電極を作製した。この電極を、デュボン社製固体電解質膜ナフィオン 112 の両面に温度 130°C 、圧力 10 kg/cm^2 でホットプレスして触媒電極-固体電解質膜接合体を作製した。

【0113】

得られた触媒電極-固体電解質膜接合体を燃料電池の単位セルとし、実施例 1 と同様にして評価したところ、出力は 0.41 V 程度であった。

【0114】

(比較例 1)

燃料極および酸化剤極（ガス拡散電極）用の基材として、厚さ 0.19 mm のカーボンペーパー（東レ社製）を用いた。また、集電用の金属板として、厚さ 0.5 mm の SUS 板を用いた。

【0115】

まず、カーボンペーパー表面に、次のようにして触媒層を形成した。固体高分子電解質としてアルドリッチ・ケミカル社製の 5 wt % ナフィオンアルコール溶液を選択し、固体高分子電解質量が 0.1 ~ 0.4 mg/cm³ となるように n-酢酸ブチルと混合攪拌して固体高分子電解質のコロイド状分散液を調製した。燃料極の触媒には炭素微粒子（デンカブラック；電気化学社製）に粒子径 3 ~ 5 nm の白金-ルテニウム合金触媒を重量比で 50 % 担持させた触媒担持炭素微粒子を使用し、酸化剤極の触媒には、炭素微粒子（デンカブラック；電気化学社製）に粒子径 3 ~ 5 nm の白金触媒を重量比で 50 % 担持させた触媒担持炭素微粒子を使用した。

【0116】

触媒担持炭素微粒子を固体高分子電解質のコロイド状分散液に添加し、超音波分散器を用いてペースト状にした。このとき、固体高分子電解質と触媒の重量比が 1 : 1 になるように混合した。このペーストをカーボンペーパー上にスクリーン印刷法で 2 mg/cm² 塗布した後、加熱乾燥して燃料電池用電極を作製した。この電極を、デュポン社製固体電解質膜ナフィオン 112 の両面に温度 130 °C、圧力 10 kg/cm² でホットプレスして触媒電極-固体電解質膜接合体を作製した。

【0117】

得られた触媒電極-固体電解質膜接合体の触媒電極の外側に集電用の金属板を締着し、これを単位セルとして実施例 1 と同様にして出力を測定したところ、0.37 V 程度であった。

【0118】

以上の実施例および比較例より、金属繊維シートを構成する金属繊維の表面に凹凸を形成し、白金めっきを施すことにより、すぐれた触媒電極が得られ、これ

を用いた燃料電池は出力特性にすぐれることが明らかになった。また、実施例 1 に記載の燃料電池は集電用の金属板を用いていないため、比較例 1 に記載の燃料電池に比べて小型軽量化および薄型化された。

【0119】

(実施例 4)

金属繊維シートとして実施例 1 と同様の材料を用い、これを 0.1 mol/l の化第二鉄溶液に 20 分浸漬した。得られた金属繊維シートの表面の SEM 観察を行ったところ、実施例 1 と同程度の大きさの凹凸構造が金属繊維の表面に形成されていた。

【0120】

得られた金属繊維シートの片面に、実施例 3 と同様にして調製された触媒ペーストを塗布し、触媒層を形成した。また、他方の面を PTFE の懸濁液に浸漬し、撥水処理をした。この電極を、デュポン社製固体電解質膜ナフィオン 112 の両面に温度 130°C 、圧力 10 kg/cm^2 でホットプレスして触媒電極—固体電解質膜接合体を作製した。

【0121】

得られた触媒電極—固体電解質膜接合体について、実施例 1 と同様にして出力測定を行ったところ、初期の出力は 0.45 V であり、この値は 1 ヶ月経過後もほとんど変化しなかった。

【0122】

(実施例 5)

金属繊維シートの表面処理を施さないこと以外は実施例 4 と同様にして、触媒電極—固体電解質膜接合体を作製し、出力特性を評価した。すると、初期の出力は 0.4 V であったが、1 ヶ月経過後には 0.25 V に低下していた。

【0123】

実施例 4 および 5 より、金属繊維の表面を粗面化することにより、出力安定性が向上することが明らかになった。これは、金属繊維の表面を粗面化することにより、好適な水の排出経路が形成され、フラッディングがより一層抑制されたためであると考えられる。

【0124】

以上、実施例1～5より、電極基材として金属繊維シートを用いることにより、燃料電池に集電板を別途設ける必要がなく、軽量化が可能となった。また、金属繊維シートを用いることにより、電池の初期出力が増加することがわかった。さらに、金属繊維にエッチングを施すことにより、長期使用時の出力低下も抑制され、高い出力が安定的に発揮されることが明らかになった。

【0125】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、多孔質金属に触媒を担持させ、触媒に接してプロトン導電体を設けることにより、燃料電池を小型軽量化することができる。また、本発明によれば、燃料電池の出力特性を向上させることができる。また、本発明によれば、燃料電池の製造プロセスを簡素化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本実施形態における燃料電池の構造を模式的に示した断面図である。

【図2】

図1の燃料電池の燃料極および固体電解質膜の構成を模式的に示す断面図である。

【図3】

従来の燃料電池の燃料極および固体電解質膜の構成を模式的に示す断面図である。

【図4】

実施形態における燃料電池の燃料極および固体電解質膜を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

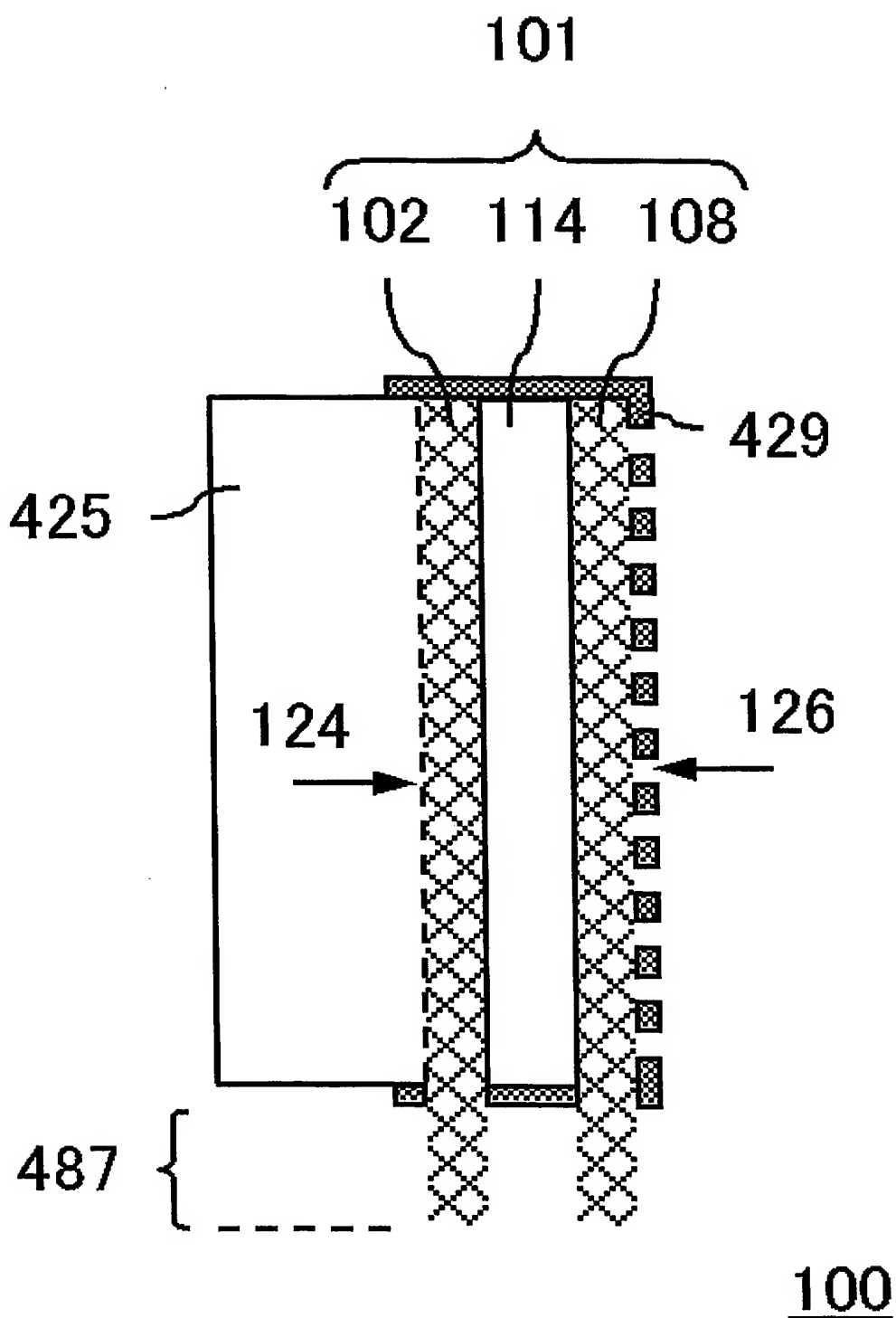
- 100 燃料電池
- 101 単セル構造
- 102 燃料極
- 104 基体

- 108 酸化剤極
- 114 固体電解質膜
- 124 燃料
- 126 酸化剤
- 140 触媒担持炭素粒子
- 150 固体高分子電解質粒子
- 425 燃料容器
- 429 シール
- 487 集電部
- 489 多孔質金属シート
- 491 触媒
- 493 平坦化層
- A 触媒担持炭素粒子
- B 触媒担持炭素粒子

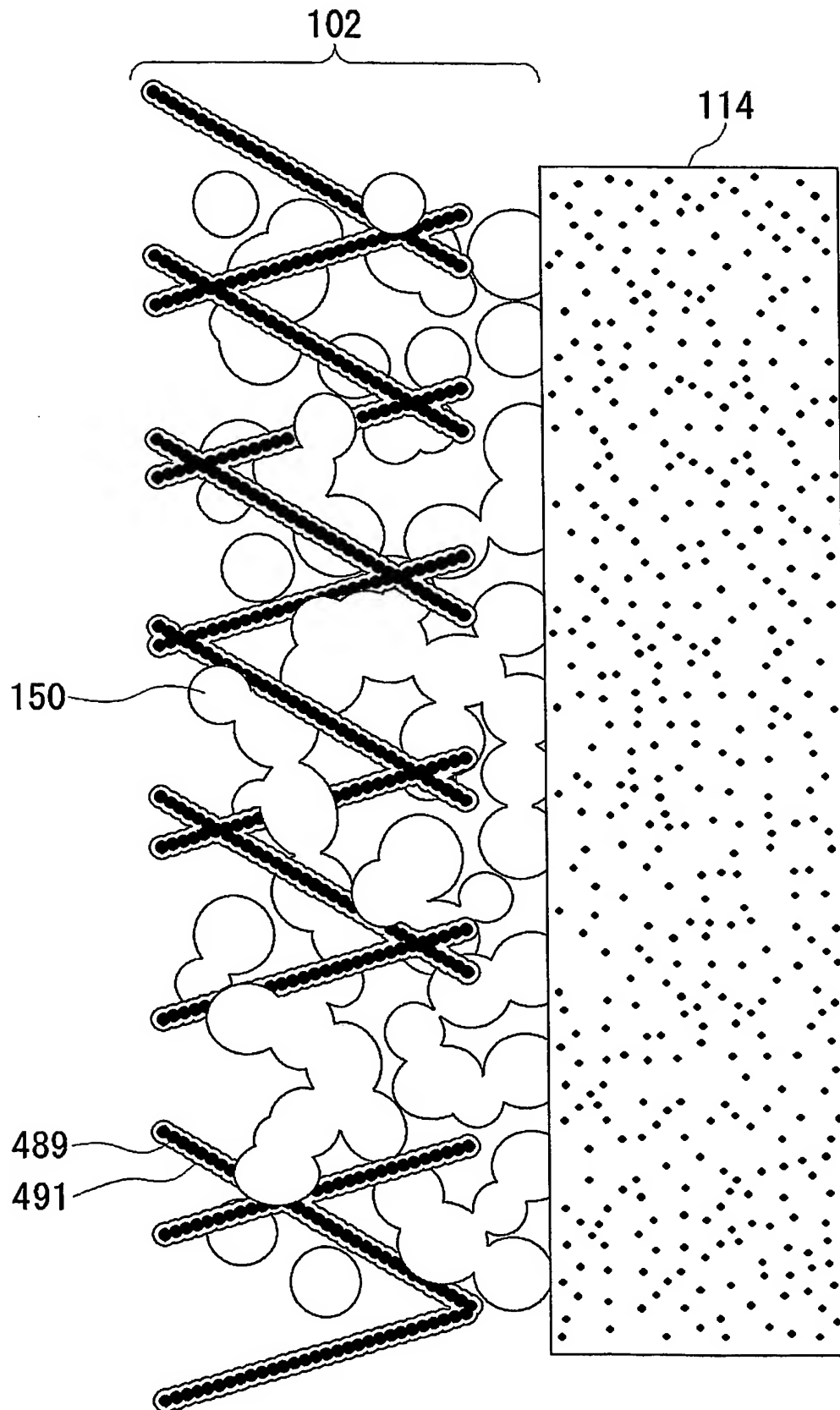
【書類名】

図面

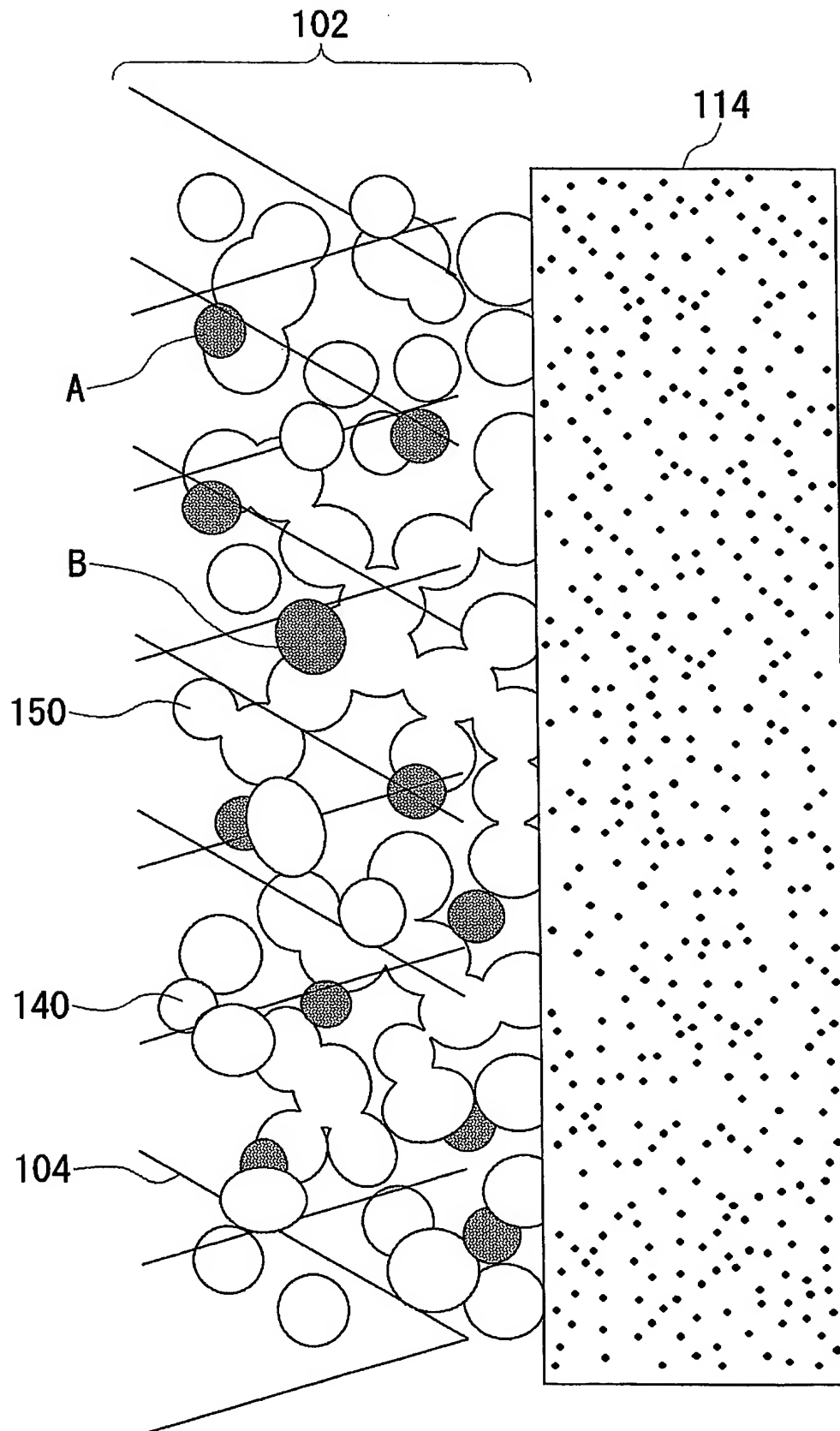
【図 1】



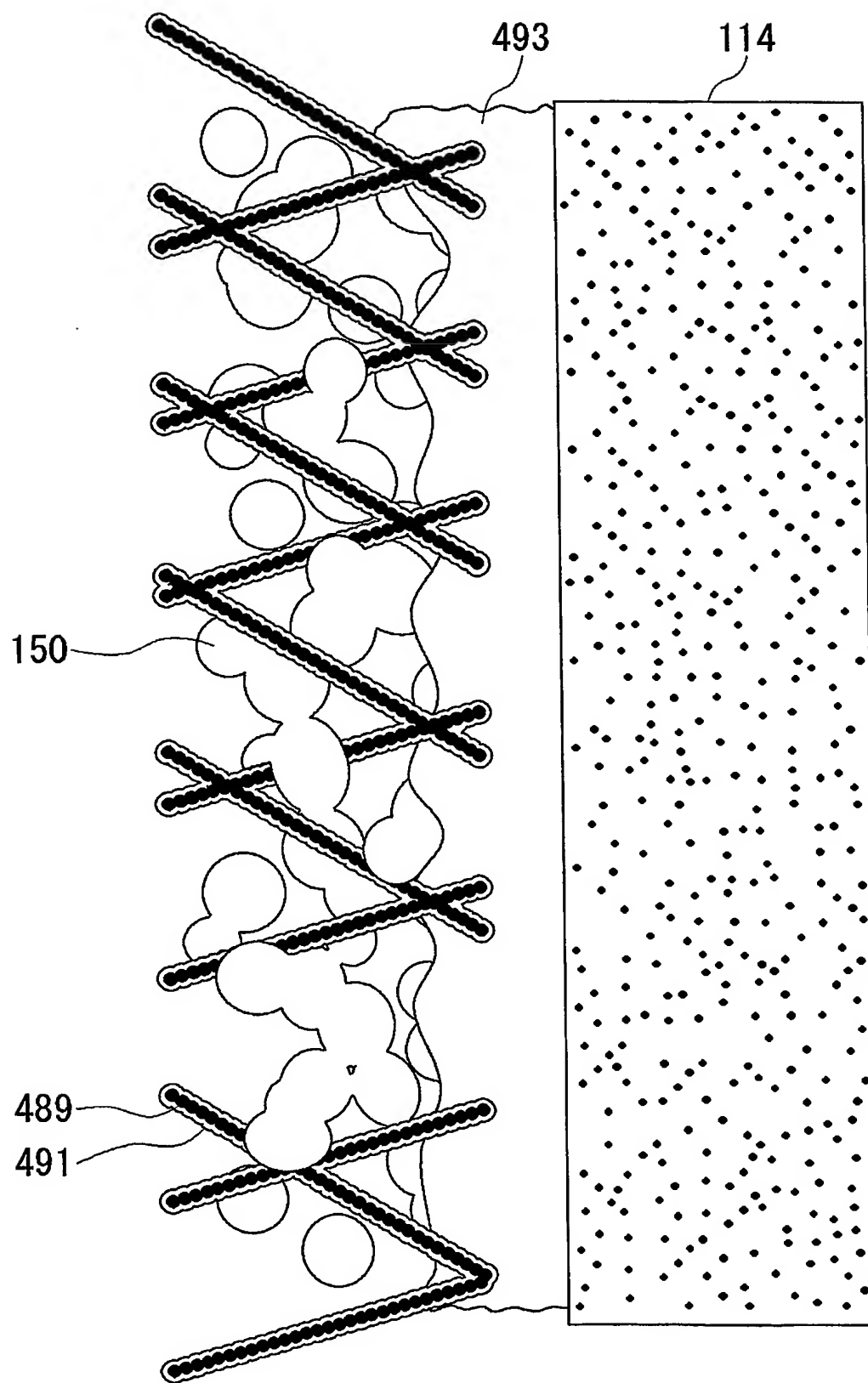
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池を小型軽量化する技術を提供する。また、燃料電池の出力特性を向上させる技術を提供する。また、燃料電池の製造プロセスを簡素化する。

【解決手段】 電極基材として多孔質金属シート 4 8 9 を用い、エッチングにより多孔質金属を構成する金属の表面を粗面化する。凹凸の形成された金属の表面に触媒 4 9 1 のめっき層を形成し、これを燃料極 1 0 2 または酸化剤極として用い、固体電解質膜 1 1 4 と接合する。

【選択図】 図 2

特願 2003-040074

出願人履歴情報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名

日本電気株式会社